



TITLE:

30.ゲルの膨潤に伴うパターンの形成とそのダイナミックス(パターン形成、運動と統計,研究会報告)

AUTHOR(S):

弘津, 俊輔

CITATION:

弘津, 俊輔. 30.ゲルの膨潤に伴うパターンの形成とそのダイナミックス (パターン形成、運動と統計,研究会報告). 物性研究 1988, 50(3): 410-419

ISSUE DATE:

1988-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93092>

RIGHT:

30. ゲルの膨潤に伴うパターンの形成とそのダイナミックス

東工大・物理 弘津 俊輔

I. ゲルの体積変化：連続的及び不連続的

ゲルは網目と溶媒とから成る複合系であり、網目を構成する物質と溶媒との種類により多種多様なゲルが存在する。ゲルの巨視的状态を特徴づける量の内でもっとも基本的なものは、与えられたゲルに含まれる網目の濃度（体積分率） ϕ である。ゲルの体積を V とし、ガウス網目（基準状態）の ϕ_0 、 V_0 をそれぞれ ϕ_0 、 V_0 で表すと、これらの量の間には $\phi_0/\phi = V/V_0$ の関係がある。ゲルの熱力学的振舞いは、少なくとも定性的には Flory¹⁾ の現象論によって記述できる。たとえば与えられた条件下で外部の溶媒と平衡にあるゲルの ϕ は

$$\phi + \ln(1-\phi) + \chi \phi^2 - (NcV_1/NaV_0)[(\phi/2\phi_0) - (\phi/\phi_0)^{1/3}] = 0$$

で与えられる。ここで、 χ は網目と溶媒との相互作用を表す熱力学的パラメータ、 N_0 はゲルに含まれる鎖の数、 V_1 は溶媒のモル体積、 Na はアボガドロ数である。この式から、ゲルの体積の温度依存性は、 χ の温度依存性だけによって決まることが分かる。 χ は異種分子間の接触に伴う自由エネルギーの変化を kT 単位で表したものであり、温度、体積分率等に依存する。

おおまかに言って、 $\chi = 0.5$ 付近を境にしてゲルの物性は大きく変化する。 $\chi > 0.5$ では溶媒と高分子とは互いに分離する傾向を示すのでゲルの ϕ は大きい、 $\chi < 0.5$ では逆に両者はなじみ易く、ゲルの ϕ は小さくなる。もしも χ が温度の関数として 0.5 を横切れば、その温度付近でゲルの物性は顕著な変化を示す。一例として、水を溶媒とするイソプロピルアクリルアミド（NIPAA）ゲルの ϕ 及び V の温度依存性を図1に示す。²⁾ 33.5°C 付近で不連続転移が起こっている。この実験データを用いて（1）式から導いた χ は強く温度に依存し、この温度付近で 0.5 を横切り、転移点で大きなとびを示す。²⁾ この例の様に収縮相と膨潤相との間の変化が不連続的に起こるためには、 χ が 0.5 を横切るというだけでなく、 χ の ϕ 依存性が或る程度以上強くならなければならない。NIPAAゲルの場合にはその条件が満足されているのであるが、この点についてはここでは触れない。

一方、両相の間の移行が連続的に起こる例（連続変化の場合には相転移とは言えない）はいくらでもあるので特に示す迄もないが、たとえば図1の

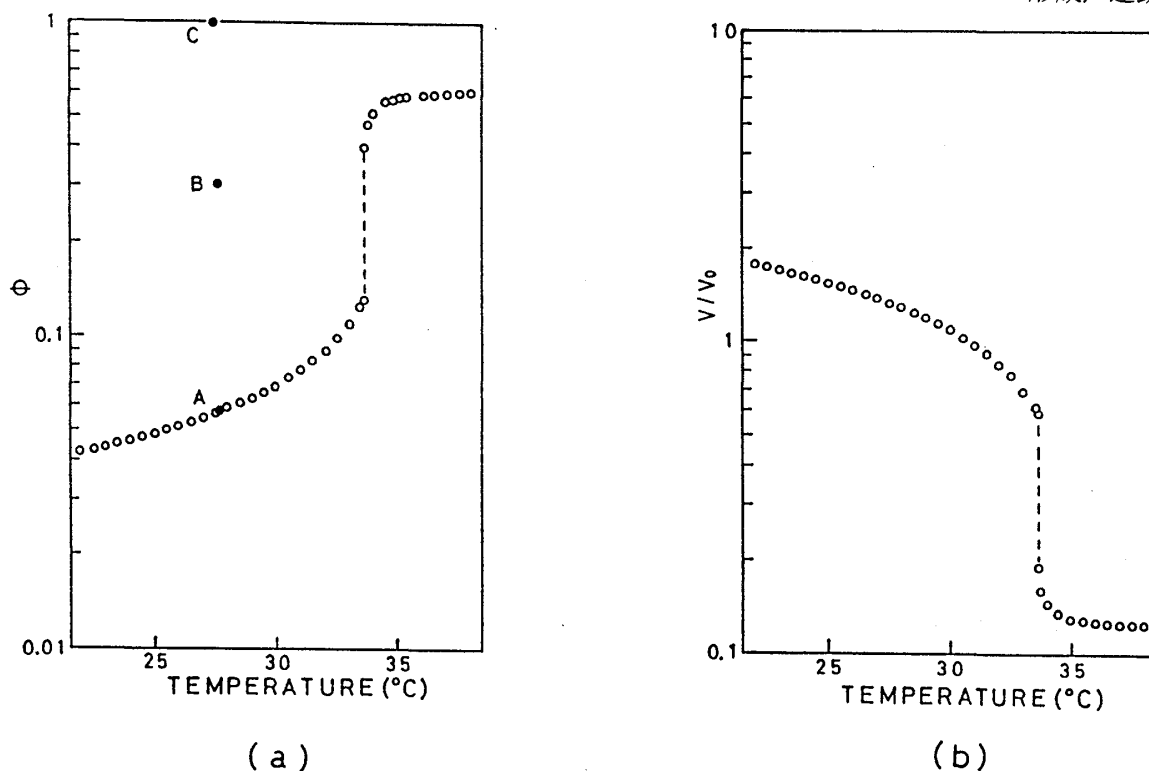


図1 水を溶媒とするNIPAゲルの平衡膨潤曲線。(a) 高分子濃度の温度依存性、A,B,C については本文参照。(b) 体積の温度依存性。

$A \leftrightarrow B \leftrightarrow C$ のような過程はその例である。A は平衡膨潤曲線上の点、C は網目だけ ($\phi = 1$) の状態、B はその中間である。ゲルが溶媒と接触していないならば、B, C 点で表される状態のゲルは、共に安定に存在し得る。C 状態にあるゲルを溶媒に浸せば網目に正の浸透圧がかかって、網目は溶媒を取り込み膨潤する。溶媒が少量しか無ければ膨潤はB点のような中間の点で停止するが、溶媒が十分多量にあればAに達する迄続いてそこで停止する。このような過程は連続的に起こり、少なくともバルクの体積は何らの不連続をも示さない。それで、このような過程を、連続的膨潤と呼び、これに対して1次転移を挟んでの膨潤を不連続的膨潤と呼ぶことにする。連続的膨潤、収縮は相転移とは呼べない。ただし、高分子鎖の様な有限系において温度変化に対して体積がきわめて急激に変化する場合などには、相転移の定義を少し拡張して、連続的变化であっても相転移と呼ぶこともある。しかし、 $B \rightarrow A$ の様な巨視的系での連続的濃度変化迄も相転移と呼ぶのは不適當であろう。

一般にゲルは非常に柔らかくて弾性変形を起こし易いが、体積変化は拡散過程によるので、平衡に達するにはかなり長い時間を要する。体積変化の過程ではゲル内部に濃度や歪の不均一性を生じ、その事は外形の変化や表面パターンとなって現れる。ゲル表面のパターン形成については、連続的膨潤に伴うパ

ターンの発生機構やパターンの形状について研究が行われているが、その時間発展についての研究は未だほとんど無く、不連続的变化に伴うパターン等に関してもほとんど知られていない。本稿では、先ずゲルの連続的膨潤に伴って現れる表面パターンに関する最近の実験結果を紹介し、次に1次転移の過程で見られる外形変化等について触れる。

II. 連続的膨潤に伴って生じる表面パターン

Tanakaら³⁾は、イオン基を含むアクリルアミドゲルの膨潤に伴って、規則的な表面パターンが現れ、それが時間と共に粗大化する事を見出した。彼らの実験は、図1のB→Aに示す様な連続的膨潤過程について行われた。(膨潤開始点Bの濃度については明記されていないが、 $\phi = \phi_0$ と $\phi = 1$ との間であろう。)図2に、われわれが観察したパターンの例を示す。この場合、膨潤開始点は $\phi = 1$ であり、ゲルを水中に投じた時刻を $t = 0$ として、パターンのその後の発展を、ゲルが水中に入ったままの状態ビデオ顕微鏡により録画した。一方、パターンの側面は図3に示した様なものである。パターンが出現している表面は、なだらかな隆起が連なった形に波うっており、隣合う隆起の裾が重

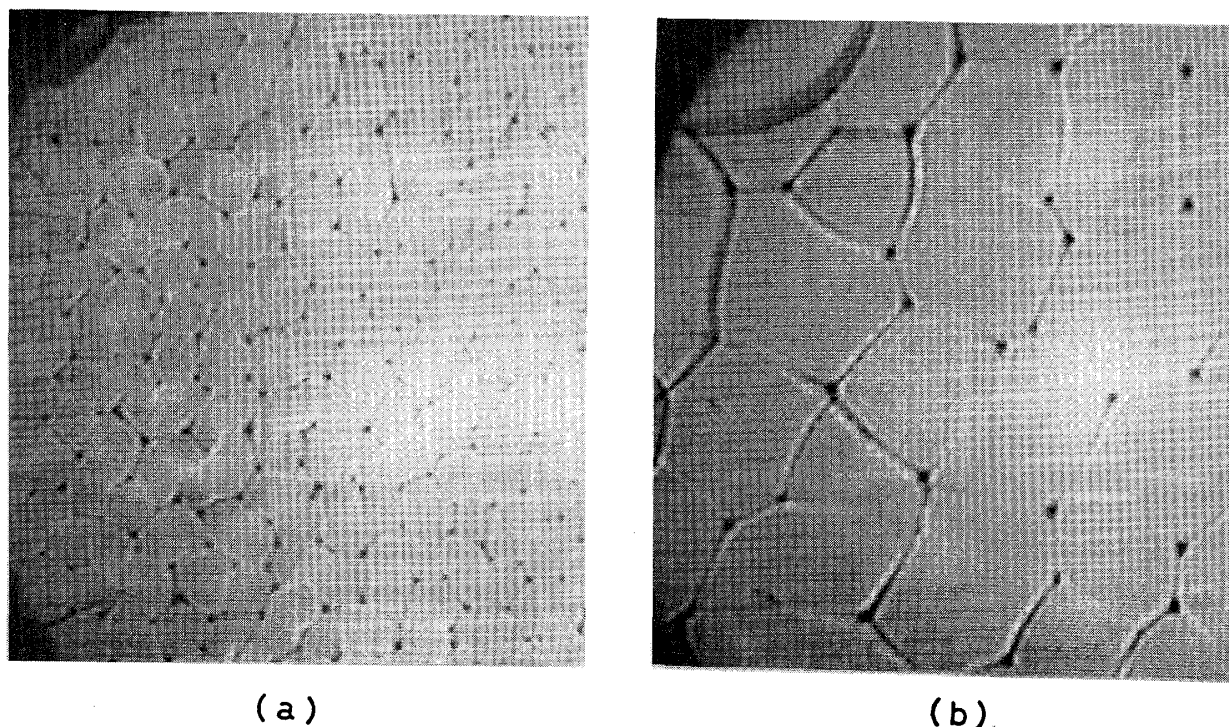


図2 イオン基を含むアクリルアミドゲルの表面パターンの例。膨潤開始濃度は $\phi = 1$ である。写真の横幅が約2mmに対応する。(a) 2分30秒後、(b) 17分15秒後。

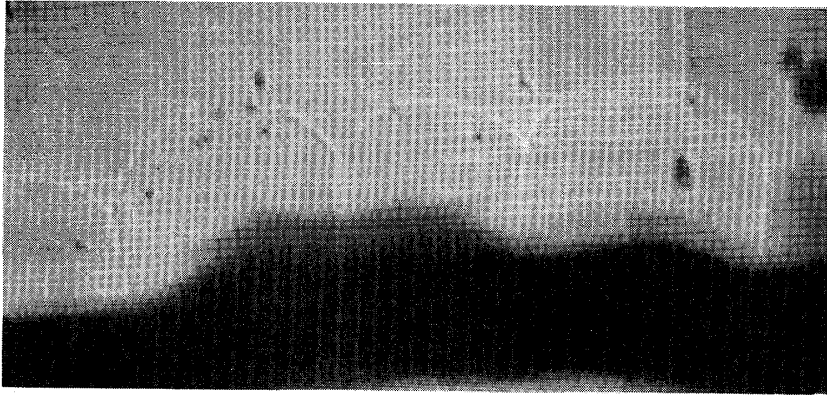


図3 パターンの側面の顕微鏡写真。白い線がお椀を伏せたような形で連なっているのがゲルの表面である。

なり合った部分は、くびれとなってゲル内部に入り込んでいる、図2のパターンは、このくびれが白い線となって見えているものである。図3の写真は、文献3で、パターンは "line segment of cusps into gel" であると書かれているのとは一致する。又、弾性不安定性の理論的取扱い⁴⁾からこのような形状が導かれる事が示されているし、非線形網目に対するシミュレーション⁵⁻⁷⁾によってもこのようなパターンが得られている。

表面パターンができる機構は大体つぎのように考えられている。³⁾ 今、図1(a)のB又はCの状態にあるゲルを溶媒中に入れると、既に述べたようにゲルは膨潤し始める。表面に微小体積要素をとって網目の変位を考えると表面に垂直な方向には自由に膨潤できるが、面内では隣り合う要素の変位が互いに排除し合う事となり、これが表面弾性不安定に導く。不安定性発現の結果として、表面には図3に示すような山とカスプとが規則的に生じる。面内の六角形パターンは、3次非調和項より生じるとされている。或る時間の後、表面から深さ h の所迄膨潤が進行したとすると、面内パターンを特徴づける長さ R は h に比例する事が導かれ、 R の大きさは h の数分の1 ~ 1/10 程度と考えられている。^{4~7)} 膨潤は拡散によって進むから $h \sim \sqrt{Dt}$ (D は拡散係数) と考えられ、したがって、 $R \sim t^{0.5}$ となる事が予想される。

図2からも明らかなようにパターンの単位は正六角形の頂点、すなわち3本の線分が収束する点である。理想的にはパターンは蜂の巣格子になるはずであるが、実際には初期においてもかなりの不完全性が含まれている。粗大化は

六角形の辺が消えて行く事によって進行するから、時間と共にいびつな多角形や開いた図形が多くなる。面内でのパターン形状、すなわち多角形の形等は網目の内部歪に非常に敏感であり、閉じた多角形ではなくて一方向に沿った平行な直線群だけが生じる場合や、一方向に細長い多角形が現れる場合もある。

録画されたパターンの時間発展の解析から、パターンを特徴づける長さ R の時間依存性を決める事ができる。図4にその結果を示す。図4 (a) に示した2つの結果は、それぞれ別々に合成された2つのアクリルアミドゲル試料についての測定結果であり、膨潤開始濃度は共に $\phi = 1$ (図1のC点) である。 R の時間発展をべき乗則 $R \sim t^a$ でフィットすると $a = 0.9 \pm 0.1$ が得られた。一方、図4 (b) に示したのは (a) とは異なり N I P A ゲルを $\phi \sim 0.6$ から膨潤させた場合の結果である。 R はやはりべき乗則によく乗っているが、 a の値は大きく異なり、 $a = 0.5 \pm 0.1$ である。更にこの場合にはパターンの大きさ自体が、同時刻での図4のパターンに比べてずっと大きい (R にして約1桁程度)。今の所われわれは、これらの違いは物質の違いによるのではなく

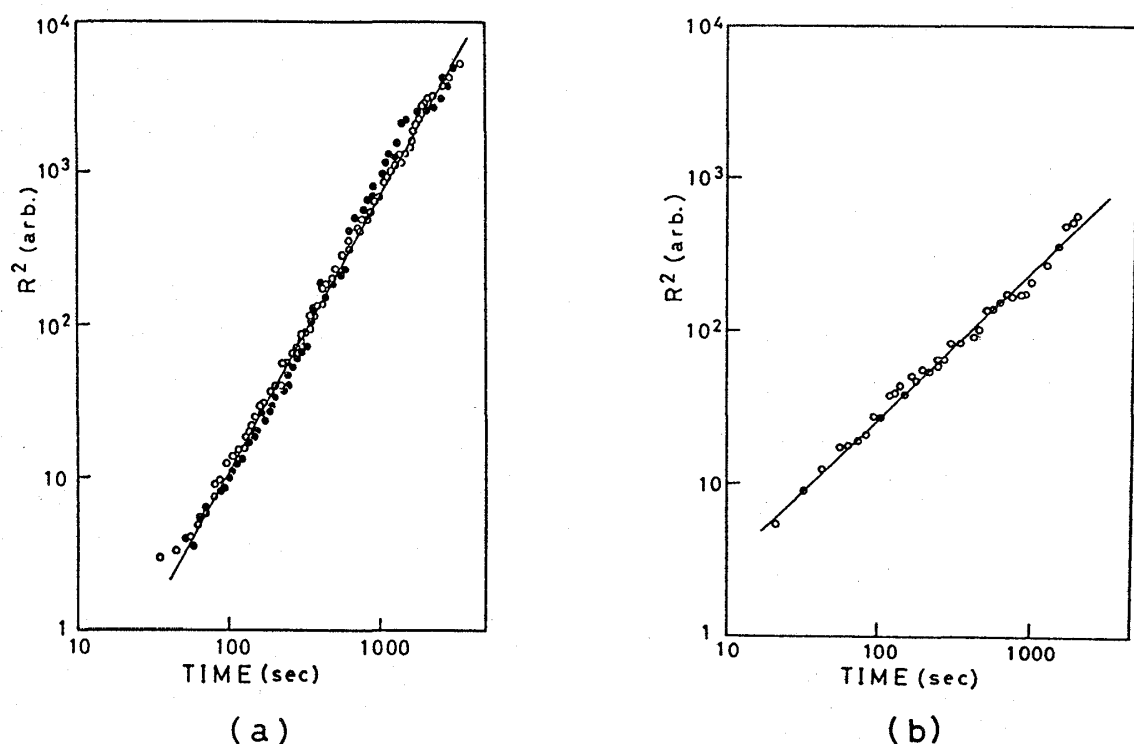


図4 パターンを構成する多角形の面積の平均値 R^2 (任意尺度) の時間依存性。
 (a) イオン基を含むアクリルアミドゲル。膨潤開始濃度は $\phi = 1$ 、白丸と黒丸はそれぞれ別々に合成された試料についての測定結果である。直線は $R^2 \sim t^{1.76}$ を表す。(b) イオン基を含む N I P A ゲル。膨潤開始濃度は $\phi \sim 0.6$ 。直線は $R^2 \sim t^{0.96}$ を表す。

て、膨潤開始点の ϕ の違いによるのであろうと考えているが、この点を明確にするためには更に多くの実験が必要である。上で述べた簡単な理論的考察では、べき指数 a が出発点の ϕ によると言うことは説明出来ない。パターンの時間発展は実験、理論両方にとってこれからの問題であろう。

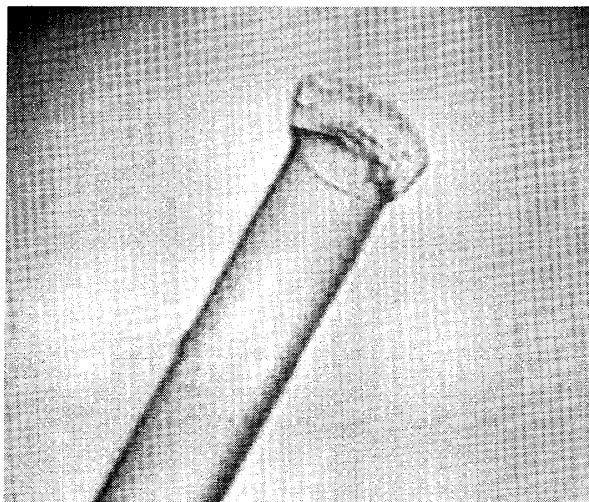
Ⅲ. 1次相転移に伴うパターン及び外形の変化

図1に示した平衡膨潤曲線に沿ってNIPAゲルの状態を変化させ、1次転移点を通過させると、そこでの不連続的な膨潤、収縮に伴って表面パターン形成や外形変化が起こる。この場合の問題は、1次転移における核生成と成長という事と密接に関連する。以下にわれわれの予備的な実験結果のうちの幾つかを示す。

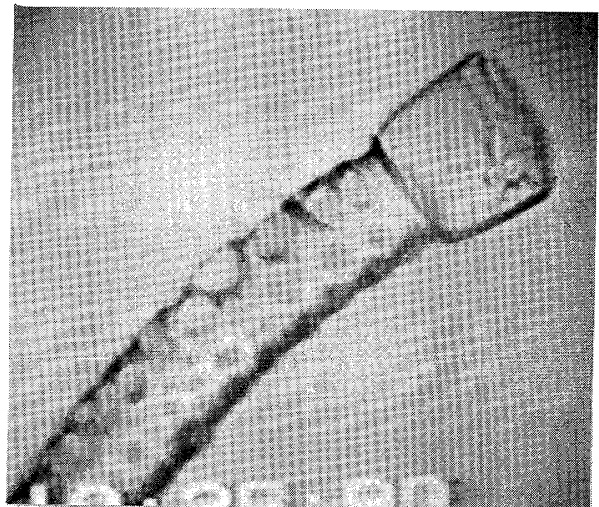
(1) 収縮 → 膨潤の1次転移

収縮相→膨潤相の1次転移が起こる場合に見られる核形成の1例を図5

(a)に示す。これは、直径1mm程度の棒状ゲル試料を自由な状態で水中に保持し、温度をゆっくり(0.1℃/日)降下させた場合に見られたものである。低温(膨潤)相の核はこのように、先ず棒の端で生じて中央部に向かって成長を始める。温度変化が十分ゆるやかでかつ温度変化の幅が小さい場合には、核形成は棒の両端以外では起こらない。しかしここに示した例の場合には、温度



(a)



(b)

図5 NIPAゲルが不連続的に膨潤するときの核形成の様子。(a)棒の一端で低温(膨潤)相の核が形成され、成長してゆくが、(b)端以外にも核が発生して棒が曲がってきたところ。

変化の幅が大きすぎたためか、棒の端以外にも表面に泡のような球状の突起が現れ、それが膨れて行く（図5（b））。この部分を詳細に見ると、図2、3に示した連続的な膨潤に伴う表面パターンに似ている様にも見える。これも新しい相の核であるが、端で生じた場合と違い多数の小さな核が同時に発生するので、ゲル全体が不均一になって、ねじれたり曲がったりする。もしも、核形成が両端でだけ起こってそれらが成長する場合には図6に示す様な状態⁸⁾を経て、ゲルはきれいに収縮 → 膨潤の相転移を完了する。

（2）膨潤 → 収縮の1次転移

この場合にも温度変化が十分ゆるやかであれば、両端から核形成が起こり、相境界がゆっくりと移動し、図6とは逆の状態を経て新しい相への転移が完了する。しかし、温度変化が急激に起これば棒の端以外からも収縮相の核が発生し、図7に示した様な状態が見られる。

又、転移温度直下の膨潤相内でゲルの温度を段階的に上昇させると、収縮に伴って、ゲル表面に図8に示したようなパターンが現れる事がある。このパターンは多角形ではなくて網目模様であり、粗大化を起こしながら温度変化後数十分で消失する（図8（b））。このパターンが生じるための温度領域等の条件は、かなり critical であり、これが1次相転移に伴うパターンなのか、又は急激ではあるが連続的な収縮によるものなのか、今の所明かではない。

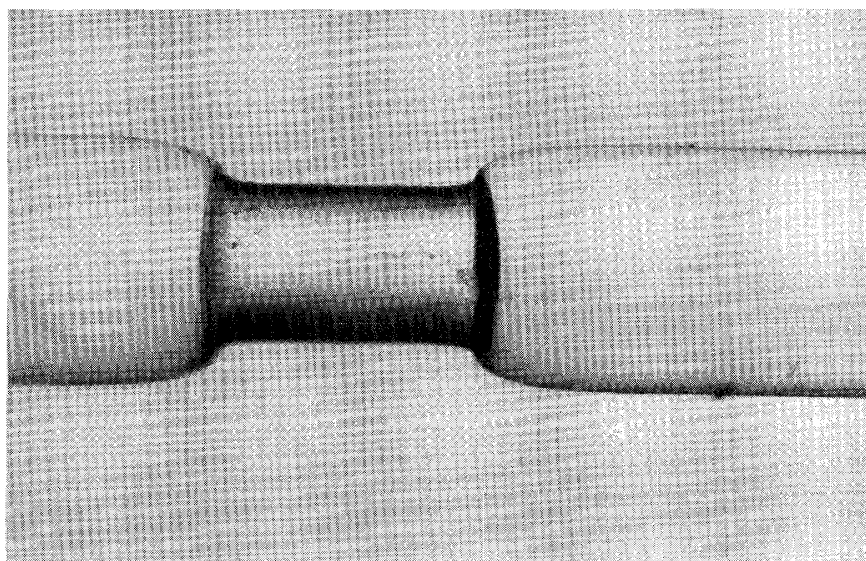
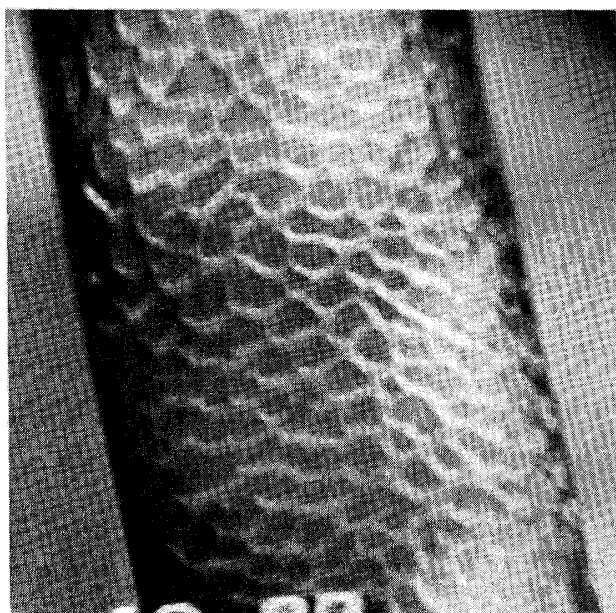


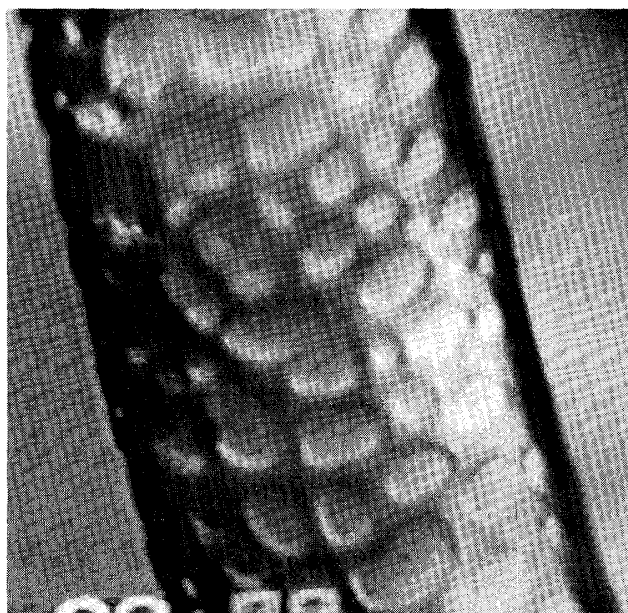
図6 膨潤相の核が両端だけから発生し、成長してきた場合。中央部に残っている収縮相は最終的には消滅する。膨潤相の直径は0.8mm程度。



図7 円柱状のNIPAAゲルが不連続的に収縮するときに現れた蛇腹模様。円柱の太さは約 0.8mm。



(a)



(b)

図8 円柱状NIPAAゲルの膨潤 → 収縮相転移点近傍で観察された網目模様。
(a) 温度変化後約 20 分、(b) 約 1 時間後網目が粗大化しつつ消えてゆく途中。円柱の太さは約 0.8mm。

もしも、温度変化の幅が大きくてゲルがスピノーダル領域の奥深く（温度にして 10°C 程度以上）入るときには、ほとんど瞬時にしてゲル全体が白濁し、機械的強度が格段に増すが体積は不変（膨潤相のまま）に保たれる。これはスピノーダル分解と考えられるが、⁹⁾ ゲル内部に含まれたままの水はどのようにして保持されているのか、網目構造のいかなる変化が機械的強度の増大をもたらすのか、と言った問題は未だ研究されていない。

一次相転移におけるゲルの特異性は、核形成の起こり方や相境界（ドメイン）の形状が、試料の巨視的外形に依存することである。すなわち、図5、6に示した相境界は細長い棒状試料で見られるものであるが、棒の長さや直径と同程度の、ずんぐりした棒では細長い棒状試料で決められた転移温度になっても核形成は起こらず、それより少し高い温度でゲル全体が白濁する。又、未だ調べられてはいないが、板状ゲルでの相境界の形は棒状ゲルの場合とは全く異なるであろうし、球状ゲルで核形成が起こり得るかどうかといったことも分かっていない。もちろん、相転移が膨潤相→収縮相か、収縮相→膨潤相かによっても核形成の起こり方は違うであろう。更に、揺らぎの挙動や転移温度が巨視的試料の外形に依存すると言うことがあるかも知れない。そうなると一次転移の転移点と言う概念自体がゲルの場合にはあいまいになってくる様に思われる。ゲルの相転移における核形成が、他の相転移には見られない特異性を持つであろうことは、最近ゴム弾性理論に基づく取扱い¹⁰⁾によって予言されている。

IV. 結語

以上概観した様に、ゲルが作り出す表面パターンや外形変化は実験条件によって実に様々である。現在までに多少とも研究されているのはIIで述べた連続的膨潤に伴うパターンだけであるが、1次相転移に伴う現象はより内容豊富である様に思える。

限られた紙面では、ゲルの物性についての解説はほとんど出来なかったが、ここで示した実験結果だけからでも、ゲルの振舞いは外部条件や初期条件に敏感に依存し、かなり複雑であることはお分かりいただけたと思う。ゲルの物性は、ゲル合成法に強く依存することが知られている。¹¹⁾ それ故実験を進めるに当たっては、試料作成法及び実験条件を厳密に規定して実験を繰り返し、結果の再現性を確認しながら進むことが不可欠である。これまでに我々が行ってきた実験に関する限り、これらの条件を正確に規定しさえすれば、結果の再現

性はたとえば結晶における物性測定と比較しても、劣るものとは思われない。

ゲルの物性研究は、実験、理論共に未だきわめて未熟な段階にあるが、今後研究の進展につれ、他の系では知られていなかった様な種々の特異な現象が見いだされて行くであろう。この分野が物性研究全般にとって重要な分野に成長してゆくことを期待したい。

参考文献

- 1) P.Flory : Principles of Polymer Chemistry (Cornel Univ. Press, N.Y., 1966) Chapter 12 and 13.
- 2) S.Hirotsu : J.Phys.Soc.Jpn. 56 (1987) 233.
- 3) T.Tanaka, S-T.Sun, Y.Hirokawa, S.Katayama, J.Kucera, Y.Hirose & T.Amiya : Nature 325 (1987) 796.
- 4) A.Onuki : J.Phys.Soc.Jpn. 57 (1988) 703.
- 5) K.Sekimoto and K.Kawasaki : J.Phys.Soc.Jpn. 56 (1987) 2997.
- 6) K.Sekimoto and K.kawasaki : preprint.
- 7) T.Hwe and M.Kardar : preprint.
- 8) S.Hirotsu : J.Chem.Phys. 88 (1988) 427.
- 9) S.Hirotsu and A.Kaneki : Proc.Int.Sym. Dynamics of Ordering processes in Condensed Matter, Kyoto, 1987 (Plenum) (in press).
- 10) K.Sekimoto and K.Kawasaki : Preprint.
- 11) P.G.de Gennes : Scaling Concept in Polymer Physics (Cornel Univ. Press, Ithaca, 1979) Chapter V.